



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : B05D 5/12, 7/24, 7/02	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 92/10310 (43) Date de publication internationale: 25 juin 1992 (25.06.92)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR91/01010 (22) Date de dépôt international: 13 décembre 1991 (13.12.91) (30) Données relatives à la priorité: 90/15671 14 décembre 1990 (14.12.90) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOCIÉTÉ NATIONALE ELF AQUITAINE [FR/FR]; Tour Elf, 2, place de la Coupole, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : VERZARO, Francis [FR/FR]; 2, lotissement Mallecouronne, F-64121 Serres-Castet (FR). SEGUI, Yvan [FR/FR]; 13, lotissement de l'Eglise-Mons, F-31130 Balma (FR).		(74) Mandataire: BOILLOT, Marc; Société Nationale Elf Aquitaine (Production), Tour Elf, F-92078 Paris-La Défense Cédex 45 (FR). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, KR, LU (brevet européen), MC (brevet européen), NL (brevet européen), NO, SE (brevet européen), US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: METHOD FOR DEPOSITING A THIN ANTISTATIC FILM ON THE SURFACE OF A SHAPED OBJECT (54) Titre: PROCEDE POUR DEPOSER UN FILM MINCE ANTISTATIQUE A LA SURFACE D'UN OBJET FAÇONNE (57) Abstract <p>The method involves producing a reactive gas flow of the cold plasma type by the action of a continuous, alternating or pulsed electric field having a frequency below 500 kHz, ranging in particular from 0 Hz to 100kHz, on a gas atmosphere made up in part or in its entirety from a hydrocarbon component, consisting of one or more C₁ to C₇ hydrocarbons, particularly methane, the said gas atmosphere being maintained at a pressure of between 1Pa and 60Pa. The shaped object is maintained below its softening point and kept in contact with the reactive gas flow for a sufficient time to allow deposition on its surface of a film between 10 nm and 1500 nm thick derived from the hydrocarbon component. The coated object has durable antistatic properties.</p> (57) Abrégé <p>On opère en produisant un flux gazeux réactif du type plasma froid par action d'un champ électrique continu, alternatif ou pulsé de fréquence inférieure à 500 kHz et en particulier allant de 0 Hz à 100 kHz sur une atmosphère gazeuse constituée en partie ou en totalité d'une composante hydrocarbonée, qui consiste en un ou plusieurs hydrocarbures en C₁ à C₇, notamment méthane, ladite atmosphère gazeuse ayant une pression maintenue entre 1Pa et 60Pa, et en maintenant l'objet façonné, en dessous de son point de ramollissement, au contact du flux gazeux réactif pendant une durée suffisante pour déposer à la surface dudit objet un film dérivant de la composante hydrocarbonée et ayant une épaisseur comprise entre 10 nm et 1500 nm. L'objet ainsi revêtu présente un antistatisme durable.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MG	Madagascar
AU	Australie	FI	Finlande	ML	Mali
BB	Barbade	FR	France	MN	Mongolie
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Faso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	GR	Grèce	NO	Norvège
BR	Brésil	HU	Hongrie	PL	Pologne
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU ⁺	Union soviétique
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark				

⁺ Toute désignation de "SU" produit ses effets dans la Fédération de Russie. On ignore encore si une telle désignation produit ses effets dans les autres Etats de l'ancienne Union soviétique.

PROCÉDE POUR DEPOSER UN FILM MINCE ANTISTATIQUE A LA SURFACE D'UN OBJET FAÇONNE

5

L'invention se rapporte à un procédé pour déposer un film mince et antistatique à la surface d'un objet façonné, dont au moins la partie superficielle est en un polymère ou copolymère de styrène, et conférer ainsi audit objet un antistatisme durable.

Le polystyrène, modifié ou non par un élastomère comme le polybutadiène, se transforme facilement par moulage par injection ou par extrusion et thermoformage en objets façonnés qui trouvent un débouché dans le domaine du conditionnement et dans celui des biens d'équipement.

Le polystyrène étant un isolant électrique, comme la quasi-totalité des matières plastiques, les objets façonnés en polystyrène accumulent en surface les charges électrostatiques avec comme inconvénients d'une part l'attraction des poussières par la surface chargée électrostatiquement et d'autre part la production de décharges électrostatiques au toucher de l'objet pendant sa manutention ou son utilisation.

Actuellement, la solution la plus courante pour éliminer l'électricité statique portée par les objets façonnés à partir d'une matière plastique et notamment à partir d'un polystyrène, consiste à incorporer à ladite matière plastique, avant son façonnage, un additif, dit additif antistatique, choisi parmi les composés chimiques, par exemple dérivés d'ammonium quaternaire ou encore amines éthoxylées, qui comportent une partie polaire et d'autre part sont susceptibles de migrer à la surface de l'objet façonné, ce qui permet d'augmenter la conductivité de surface dudit objet et ce faisant de réduire la tendance de l'objet façonné à accumuler les charges électrostatiques en surface.

Une telle façon de procéder présente certains inconvénients majeurs. Tout d'abord, l'effet antistatique

n'a qu'une durée limitée dans le temps, environ 1 à 2 mois, et dans tous les cas on observe une décroissance dudit effet au cours du temps. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que les additifs antistatiques ne sont pas liés à la
5 matrice polymérique avec comme conséquence qu'un simple lavage de la surface de l'objet façonné peut éliminer lesdits additifs. En outre, l'effet antistatique est mal contrôlé. Après disparition de cet effet, il peut apparaître au cours du temps une deuxième vague de diffusion de
10 l'additif antistatique vers la surface de l'objet et l'effet antistatique peut réapparaître lorsque cette vague atteint ladite surface. Toutefois, durant ce temps, l'objet a été privé de toute propriété antistatique. De plus, l'effet antistatique dépend du degré d'humidité de l'air ambiant et,
15 en atmosphère sèche, on observe une diminution sensible dudit effet.

Dans la recherche de solutions permettant d'éliminer l'électricité statique portée par un objet façonné en un polymère ou copolymère de styrène autrement
20 qu'en incorporant un additif antistatique au polymère ou copolymère avant son façonnage, on a trouvé qu'en utilisant la technologie du plasma froid dans des conditions spécifiques, on pouvait, à partir d'un précurseur gazeux renfermant un ou plusieurs hydrocarbures en C_1 à C_7 , déposer
25 un film mince antistatique à la surface de l'objet façonné et par la même conférer audit objet ainsi revêtu un antistatisme durable, par suite des excellentes propriétés antistatiques du film déposé et de son adhérence satisfaisante à l'objet façonné.

30 L'invention propose donc un procédé pour déposer un film mince antistatique à la surface d'un objet façonné, dont au moins la partie superficielle est en un polymère ou copolymère de styrène, et conférer ainsi audit objet un antistatisme durable, ledit procédé se caractérisant en ce
35 que l'on produit un flux gazeux réactif du type plasma froid en générant un champ électrique continu, alternatif ou pulsé ayant une fréquence inférieure à 500 kHz, de préférence de 0Hz à 100 kHz, dans une atmosphère gazeuse constituée en

partie ou en totalité d'une composante hydrocarbonée, consistant en un ou plusieurs hydrocarbures en C_1 à C_7 , ladite atmosphère gazeuse ayant une pression totale comprise entre 1 Pa et 60 Pa, plus particulièrement entre 1 Pa et 50 Pa, et l'on maintient l'objet façonné, à une température inférieure à son point de ramollissement, de préférence entre 10°C et 60°C, au contact du flux gazeux réactif ainsi produit pendant une durée suffisante pour déposer à la surface dudit objet un film dérivant de la composante hydrocarbonée et dont l'épaisseur est comprise entre 10 nm et 1500 nm et de préférence entre 100 nm et 1000 nm.

Comme il est connu dans l'art (cf., par exemple, l'encyclopédie de KIRK-OTHMER intitulée ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, Third Edition, Supplement Volume, page 614), le terme "plasma froid" désigne un plasma gazeux hors équilibre thermodynamique pour lequel la température des électrons est très élevée par rapport à la température des autres espèces contenues dans le plasma, cette dernière température restant proche de la température ambiante.

Avantageusement, le champ électrique est généré avec une densité de puissance inférieure à 150 mW par cm^3 de plasma et plus spécialement comprise entre 5 mW et 120 mW par cm^3 de plasma.

Dans la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, la production du flux gazeux réactif, par action du champ électrique sur l'atmosphère gazeuse constituée en partie ou en totalité de la composante hydrocarbonée, et la mise en contact de l'objet façonné à traiter avec le flux gazeux réactif sont généralement réalisées simultanément dans une même zone de traitement dite zone plasma. Dans ce cas, l'objet façonné à traiter est placé dans la zone plasma pendant toute la durée du traitement. Il est également possible de produire le flux gazeux réactif dans une première zone, dite zone plasma, puis d'effectuer dans une seconde zone la mise en contact de l'objet façonné à traiter avec ledit flux gazeux réactif.

Lorsque l'atmosphère gazeuse n'est constituée qu'en partie par la composante hydrocarbonée, le complément

consiste en une composante gazeuse non hydrocarbonée formée d'un ou plusieurs gaz tel que l'hydrogène, l'azote, les gaz rares et notamment l'argon. L'atmosphère gazeuse ainsi constituée a une pression totale comprise dans les
5 intervalles définis précédemment.

Les hydrocarbures en C_1 à C_7 à partir desquels on peut former la composante hydrocarbonée sont notamment des alcanes en C_1 à C_7 tels que méthane, éthane, propane, butane, des alcènes en C_2 à C_7 tels que éthylène, propylène,
10 butène, des alcynes en C_2 à C_7 tels que acétylène, ou encore des hydrocarbures cycliques en C_4 à C_7 tels que benzène, toluène, cyclohexane.

Le champ électrique continu, alternatif ou pulsé de fréquence inférieure à 500 kHz et de préférence allant de
15 0Hz (champ continu) à 100 kHz, que l'on utilise selon l'invention, peut être généré par tout système approprié de génération d'un champ électrique fonctionnant en courant continu, alternatif ou pulsé. Le courant alternatif ou pulsé utilisé pour générer le champ électrique alternatif ou pulsé
20 a une fréquence inférieure à 500 kHz et de préférence allant de 10 Hz à 100 kHz. Le système générateur du champ électrique peut être, par exemple, un système du type à couplage inductif ou un système du type à couplage capacitif utilisant deux électrodes entre lesquelles le champ
25 électrique est généré.

Le polymère ou copolymère de styrène, qui forme au moins la partie superficielle de l'objet façonné à traiter selon l'invention et qui le plus souvent constitue la totalité de la matière dudit objet, peut être un
30 homopolymère de styrène, un copolymère de styrène et d'un ou plusieurs comonomères insaturés tels que alpha-méthylstyrène, acrylonitrile, anhydride maléique, pour lequel le styrène est en proportion pondérale majoritaire, un homopolymère ou un copolymère de styrène tel que précité,
35 en particulier copolymère styrène/acrylonitrile, modifié par incorporation d'un élastomère, notamment polybutadiène ou copolymère éthylène/propylène, dans la masse dudit homopolymère ou copolymère de styrène au cours de sa

synthèse, ou encore un copolymère séquencé de styrène et d'un diène conjugué tel que butadiène ou isoprène, à teneur pondérale majoritaire en styrène.

Le polymère ou copolymère de styrène, qui est
5 utilisé pour fabriquer les objets façonnés, notamment châssis de radio ou de téléviseur, pièces de réfrigérateurs, éléments pour sanitaires, meubles, emballages laitiers, boîtes de rangement, que l'on traite selon l'invention, peut encore renfermer des additifs tels que des charges, des
10 colorants, des pigments, des agents de renforcement fibreux comme les fibres de verre, des antioxydants, des stabilisants thermiques.

L'invention est illustrée par l'exemple suivant donné à titre non limitatif.

15 EXEMPLE :

A partir d'un polystyrène choc (polystyrène modifié par un polybutadiène) exempt d'additif antistatique, on réalisait des feuilles ayant une épaisseur de 0,35 mm en opérant par moulage par compression et on prélevait sur ces
20 feuilles des échantillons en forme de disques ayant un diamètre égal à 5 cm, puis soumettait lesdits échantillons à un traitement selon l'invention

Le traitement des échantillons était réalisé dans une enceinte de type capacitif dans laquelle étaient montées
25 deux électrodes horizontales en forme de disques de 7 cm de diamètre et distants de 4 cm, ces électrodes étant connectées aux bornes d'un générateur de courant alternatif extérieur à l'enceinte, ledit générateur fournissant un courant électrique alternatif ayant une fréquence de 20 kHz
30 avec une densité de puissance de 10 mW par cm³ de plasma. L'enceinte de traitement était pourvue, en outre, d'un conduit d'amenée du précurseur gazeux du flux gazeux réactif, débouchant à proximité de l'espace entre les électrodes, et était également connectée à l'aspiration
35 d'une pompe primaire permettant de maintenir la pression désirée à l'intérieur de l'enceinte.

L'échantillon à traiter était placé entre les électrodes de l'enceinte de manière à reposer sur

l'électrode inférieure et de ce fait ledit échantillon se trouvait directement dans la zone d'action du flux gazeux réactif résultant de l'action du champ électrique, prenant naissance entre les électrodes lorsque ces dernières sont
5 mises sous tension, sur le précurseur gazeux, à savoir méthane dans cet exemple, injecté dans l'enceinte, à l'intérieur de laquelle la pression était maintenue à une valeur de 10 Pa par action de la pompe primaire. L'échantillon à traiter était à température ambiante.

10 Après une durée de traitement du disque échantillon par le flux gazeux réactif égale à 30 minutes, qui permettait de déposer un film antistatique, dérivant du précurseur méthane et présentant une épaisseur d'environ 210 nm, à la surface dudit disque échantillon, ce dernier était
15 retiré de l'enceinte et laissé au contact de l'atmosphère ambiante.

Les disques échantillons, traités selon l'invention, étaient ensuite soumis à des mesures d'antistatisme après des durées variables.

20 Aux fins de comparaison, à partir d'un polystyrène choc antistatique commercial consistant en un polystyrène choc similaire à celui utilisé pour le traitement selon l'invention mais rendu antistatique par incorporation, dans sa masse, de 0,6 % en poids d'un additif antistatique du
25 type amine éthoxylée, on préparait des disques témoins de mêmes dimensions que les disques traités selon l'invention, puis soumettait également les disques témoins à des mesures d'antistatisme comparables à celles effectuées sur les disques traités selon l'invention.

30 Dans son principe, la mesure d'antistatisme consiste à déposer, par décharge couronne, une quantité déterminée de charges en une zone de la surface du disque à étudier, puis à mesurer en fonction du temps, à l'aide d'une sonde électrostatique, la variation du potentiel de surface en
35 cette zone.

Une décroissance lente du potentiel de surface traduit un mauvais comportement antistatique du substrat,

tandis qu'une décroissance très rapide dudit potentiel est liée à un très bon comportement antistatique du substrat.

Le comportement antistatique d'un substrat peut être caractérisé par une grandeur appelée temps de demi-décharge (en abrégé $t^{1/2}$) et représentant le temps au bout duquel le potentiel de surface en un point du substrat est égal à la moitié du potentiel de surface initial après la charge. Les valeurs du temps de demi-décharge peuvent aller de zéro (cas d'un substrat conducteur) à l'infini (cas d'un substrat parfaitement isolant).

On donne dans le tableau I les valeurs (moyenne sur dix essais) du temps de demi-décharge déterminées pour les disques échantillons traités selon l'invention au bout de différentes durées D représentant le temps écoulé à partir de la date de traitement desdits échantillons.

Le tableau I renferme également, aux fins de comparaison, les valeurs (moyenne sur dix essais) du temps de demi-décharge déterminées pour les disques témoins au bout de différentes durées D représentant le temps écoulé à partir de la fabrication desdits disques témoins.

TABLEAU I

	Echantillons	Selon l'invention			Témoins		
		0	77	200	4	12	60
25	D (jours)						
	$t^{1/2}$ secondes	60	85	95	58	66	>200

L'examen des résultats figurant au tableau I fait ressortir que les échantillons traités selon l'invention pour les rendre antistatiques présentent un comportement antistatique substantiellement amélioré dans le temps par rapport aux échantillons témoins rendus antistatiques par la solution conventionnelle consistant à incorporer un additif antistatique dans la masse du polymère.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé pour déposer un film mince antistatique à la surface d'un objet façonné, dont au moins la partie superficielle est en un polymère ou copolymère de styrène, et conférer ainsi audit objet un antistatisme durable, caractérisé en ce que l'on produit un flux gazeux réactif du type plasma froid en générant un champ électrique continu, alternatif ou pulsé ayant une fréquence inférieure à 500 kHz, dans une atmosphère gazeuse constituée en partie ou en totalité d'une composante hydrocarbonée consistant en un ou plusieurs hydrocarbures en C_1 à C_7 , ladite atmosphère gazeuse ayant une pression totale comprise entre 1 Pa et 60 Pa, et l'on maintient l'objet façonné, à une température inférieure à son point de ramollissement, au contact du flux gazeux réactif ainsi produit pendant une durée suffisante pour déposer à la surface dudit objet un film dérivant de la composante hydrocarbonée et dont l'épaisseur est comprise entre 10 nm et 1500 nm.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le champ électrique généré pour produire le flux gazeux réactif a une fréquence allant de 0Hz à 100 kHz.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la pression de l'atmosphère gazeuse est comprise entre 1 Pa et 50 Pa.
- 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'objet façonné est maintenu à une température comprise entre 10°C et 60°C au contact du flux gazeux réactif.
- 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la durée du contact entre l'objet façonné et le flux gazeux réactif est choisie pour déposer un film dérivant de la composante hydrocarbonée ayant une épaisseur comprise entre 100 nm et 1000 nm à la surface de l'objet façonné.
- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'atmosphère gazeuse consiste en totalité en la composante hydrocarbonée.

- 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, outre la composante hydrocarbonée, l'atmosphère gazeuse renferme également une composante gazeuse non hydrocarbonée formée d'un ou plusieurs gaz tels que l'hydrogène, l'azote, les gaz rares et notamment l'argon.
- 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les hydrocarbures en C_1 à C_7 à partir desquels on forme la composante hydrocarbonée sont choisis parmi les alcanes en C_1 à C_7 , notamment méthane, éthane, propane, butane, les alcènes en C_2 à C_7 , notamment éthylène, propylène, butène, les alcynes en C_2 à C_7 , notamment acétylène, et les hydrocarbures cycliques en C_4 à C_7 , notamment benzène, toluène, cyclohexane.
- 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le polymère ou copolymère de styrène, qui forme au moins la partie superficielle de l'objet façonné à traiter et qui le plus souvent constitue la totalité de la matière dudit objet, est un homopolymère de styrène, un copolymère de styrène et d'un ou plusieurs comonomères insaturés tels que alpha-méthylstyrène, acrylonitrile, anhydride maléique, pour lequel le styrène est en proportion pondérale majoritaire, un homopolymère ou un copolymère de styrène tel que précité, en particulier copolymère styrène/acrylonitrile, modifié par incorporation d'un élastomère, notamment polybutadiène ou copolymère étylène/propylène, dans la masse dudit homopolymère ou copolymère de styrène au cours de sa synthèse, ou encore un copolymère séquencé de styrène et d'un diène conjugué tel que butadiène ou isoprène, à teneur pondérale majoritaire en styrène.
- 10- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la production du flux gazeux réactif et la mise en contact dudit flux gazeux réactif avec l'objet façonné sont réalisées simultanément dans une même zone de traitement, dite zone plasma.

- 11- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le champ électrique utilisé pour la production du flux gazeux réactif est généré entre deux électrodes, l'objet façonné à traiter étant placé entre lesdites électrodes.
- 5 12- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on produit le flux gazeux réactif dans une première zone, dite zone plasma, et l'on effectue dans une seconde zone la mise en contact de l'objet façonné à traiter avec le flux gazeux réactif
- 10 produit dans la première zone.
- 13- Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le champ électrique est généré avec une densité de puissance inférieure à 150 mW par cm^3 de plasma et plus spécialement comprise entre 5 mW
- 15 et 120 mW par cm^3 de plasma.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 91/01010

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁵ B05D5/12; B05D7/24; B05D7/02		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵	B05D; C08J; H05F; B29C	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	WORLD PATENTS INDEX LATEST Week 20, 1986 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-127680 & JP,A,61 064 734 (HITACHI K.K.) 3 March 1986, see abstract	1-5,7-11
Y	--- VIDE, LES COUCHES MINCES N° 212 (supplément), 1982, PARIS,FR pages 331-335; J-P. BEAUDELLE: "Couches minces de polymère obtenues par polymérisation de l'éthylène dans une décharge électrique" see parts 2. Apparatus 3. Conditions of deposition	1-5,7-11
A	--- EP,A,0 127 149 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO. LTD.) 5 December 1984, see page 1, paragraph 2 see page 2, paragraph 2 --- ...	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
15 April 1992 (15.04.92)		14 May 1992 (14.05.92)
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE		Signature of Authorized Officer

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1985)

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
------------	------------------------------------------------------------------------------------	----------------------

A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 6, N° 208 (C-130) 20 October 1982. & JP,A,57 115 431 (MITSUBISHI YUKA K.K.) 17 July 1982, see abstract	1
---	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---

FR 9101010
SA 55132

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 15/04/92

EP-A-0127149	05-12-84	JP-B-	1060174	21-12-89
		JP-A-	59221336	12-12-84
		JP-A-	60040235	02-03-85

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 91/01010

Demande internationale No

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB 5 B01 75/12; B05D7/24; B05D7/02

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée ⁸

Système de classification

Symboles de classification

CIB 5 B05D ; C08J ; H05F ; B29C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰

Catégorie ⁹	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
Y	WORLD PATENTS INDEX LATEST Week 20, 1986 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-127680 & JP,A,61 064 734 (HITACHI K.K.) 3 Mars 1986 voir abrégé	1-5,7-11
Y	VIDE, LES COUCHES MINCES Nr 212(supplément), 1982, PARIS FR pages 331-335; J-P. BEAUDELLE: 'Couches minces de polymère obtenues par polymérisation de l'éthylène dans une décharge électrique' Voir parties 2.Appareillage 3.Condition de déposition	1-5,7-11
A	EP,A,0 127 149 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO. LTD.) 5 Décembre 1984 voir page 1, alinéa 2 voir page 2, alinéa 2	1

⁹ Catégories spéciales de documents cités:^{"A"} document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent^{"E"} document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date^{"L"} document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)^{"O"} document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens^{"P"} document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée^{"T"} document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention^{"X"} document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive^{"Y"} document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.^{"Z"} document qui fait partie de la même famille de brevets

IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 AVRIL 1992

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19 4. 05. 92

Administration chargée de la recherche internationale

OFFICE EUROPEEN DES BREVETS

Signature du fonctionnaire autorisé

BROTHIER J-A. L.

HB

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁴(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDiques SUR LA
DEUXIEME FEUILLE)

Catégorie ¹⁵	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷	No. des revendications visées ¹⁸
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 6, no. 208 (C-130)20 Octobre 1982 & JP,A,57 115 431 (MITSUBISHI YUKA K.K.) 17 Juillet 1982 voir abrégé ---	1

FR 9101010
SA 55132

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 1^{er} janvier 1994.

Les renseignements fournis sont données à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 15/04/92

EPO FORM P0072

BNSDOCID: <WO 9210310A1>